

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11264001 A**

(43) Date of publication of application: **28.09.99**

(51) Int. Cl.

B22F 1/02
B22F 9/04
H01B 1/00
H01B 1/22

(21) Application number: **10084942**

(22) Date of filing: **16.03.98**

(71) Applicant: **MITSUI MINING & SMELTING CO LTD**

(72) Inventor: **SEKIGUCHI MAKOTO**
MORITA MASAHISA
MITO KENTARO

(54) FLAKE COPPER POWDER AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce flake copper powder whose surface is uniformly coated with an oxidation inhibitor and excellent in oxidation resistance, particularly in heat resistance and moisture resistance by a dry method.

SOLUTION: This flake copper powder having $\leq 0.5\%$ oxygen concn. is coated with an organic compd. having $\leq 200^\circ\text{C}$ m.p. and formed into the shape of solid powder at an ordinary temp. In the flake copper powder, the coating weight of the solid powder-shaped organic compd. is regulated to 0.01 to 5.0% to the weight of the copper powder, preferably to 0.05 to 3.0%. The solid

powder- shaped organic compd. is composed of one or \cong two kinds selected from stearic acid, myristic acid, citric acid, glutaric acid, palmitic acid and maleic acid. Furthermore, as for the method for producing the flake copper powder, copper powder obtd. from an atomizing method, an electrolyzing method or a chemical reducing method and an solid powder shaped organic compd. are subjected to dry blending and pulverizing, and after that, size regulation is executed by a pneumatic classifier having certain screen meshes. The dry blending and pulverizing at this time are executed by using a ball mill or a vibrating mill, and the size distribution of the raw material copper powder is the one which passes all of $63\ \mu\text{m}$ in JIS standard meshes.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-264001

(43)公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51)Int.Cl.⁵
B 2 2 F 1/02
9/04
H 0 1 B 1/00
1/22

識別記号

F I
B 2 2 F 1/02 B
9/04 C
H 0 1 B 1/00 E
1/22 A

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-84942

(22)出願日 平成10年(1998) 3月16日

(71)出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72)発明者 関口 誠

富山県黒部市田家野177-13

(72)発明者 森田 正久

富山県富山市五穀1210-8

(72)発明者 三戸 兼太郎

岐阜県吉城郡神岡町夕陽ヶ丘8-2

(74)代理人 弁理士 佐藤 孝夫

(54)【発明の名称】 フレーク銅粉及びその製造方法

(57)【要約】

【解決課題】 本発明は耐酸性、特に耐熱性、耐湿性に優れたフレーク銅粉であって、その表面に酸化防止剤が均一に被覆された銅粉を乾式法により提供する。

【解決手段】 酸素濃度が0.5%以下であるフレーク銅粉に、その融点が200℃以下であって常温で固体粉末状をなす有機化合物が被覆されてなる。これらフレーク銅粉において、前記固体粉末状有機化合物の被覆量は銅粉重量に対して0.01~5.0%、好ましくは0.05~3.0%とする。前記固体粉末状有機化合物はステアリン酸、ミリスチン酸、クエン酸、グルタル酸、パルミチン酸、マレイン酸から選ばれたいずれか一種又は二種以上とする。また、本発明に係るフレーク銅粉の製造方法は、アトマイズ法、電解法、化学還元法から得られる銅粉と固体粉末状有機化合物を乾式混合粉碎し、その後一定の篩網目を有した風力分級機により粒度調整するものである。この際の乾式混合粉碎はボールミルまたは振動ミルを用いて行い、原料銅粉の粒度分布はJ I S標準篩の63μmを全て通過するものとする。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素濃度が0.5%以下であるフレーク銅粉に、その融点が200℃以下であって常温で固体粉末状をなす有機化合物が被覆されてなるフレーク銅粉。

【請求項2】 前記固体粉末状有機化合物の被覆量が銅粉重量に対して0.01~5.0%である請求項1記載のフレーク銅粉。

【請求項3】 前記固体粉末状有機化合物の被覆量が銅粉重量に対して0.05~3.0%である請求項1記載のフレーク銅粉。

【請求項4】 前記固体粉末状有機化合物がステアリン酸、ミリスチン酸、クエン酸、グルタル酸、パルミチン酸、マレイン酸から選ばれたいずれか一種又は二種以上である請求項1乃至3のいずれかに記載のフレーク銅粉。

【請求項5】 アトマイズ法、電解法、化学還元法から得られる銅粉と固体粉末状有機化合物を乾式混合粉砕し、その後一定の篩網目を有した風力分級機により粒度調整するフレーク銅粉の製造方法。

【請求項6】 銅粉原料の粒度分布がJIS標準篩の63 μ mを全て通過するものとする請求項5記載のフレーク銅粉の製造方法。

【請求項7】 前記乾式混合粉砕がボールミルまたは振動ミルを用いて行う請求項5又は6記載のフレーク銅粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はフレーク銅粉及びその製造方法に関し、より詳しくは導電性ペースト用あるいは導電性接着剤用の導電性フィラーとして適したフレーク銅粉及びその製造方法に係る。

【0002】

【従来の技術およびその問題点】近年、OA機器、携帯通信機器等の電子部品実装技術においてチップ部品、接点材料等の分野で使用される導電性ペーストとしては、銀あるいは銀-パラジウムを主成分とする導電性金属粉体あるいはフレークを樹脂バインダー、もしくはガラスフリット等に配合したものがある。これらペーストは主に焼成型で、プリント配線基板のスルーホール用、配線クロスオーバー用、または電極用等に使用されている。これら銀あるいは銀-パラジウムを主成分とする導電性金属粉体あるいはフレークを使用する導電性ペーストは導電性に優れかつ耐酸化性にも優れているが、銀、パラジウム等の金属粉は高価でありまた安定した入手が困難であり、しかも耐マイグレーション性に問題がある。そこで、高価な銀、パラジウムに代えて安価でかつ導電性に優れた銅粉が特に近年著しく技術向上した表面処理と相俟って導電性フィラーとしての要求が種々高まってきている。

【0003】上記の如き銅ペースト用に供される銅粉は

銀粉に比べて安価であり、入手が容易で生産性が高いものである反面、表面酸化を生じ易く、一度酸化が生じるとこれを用いた厚膜導体、接点部等の耐酸化性、特に耐熱性及び耐湿性が劣化し、各種部品品質が問題とされる事態に至る。このため、上記の如き用途に使用される銅粉の表面を酸化防止剤で被覆することが考えられる。この銅粉表面への酸化防止剤被覆法としては湿式法及び乾式法の二種類があるが、湿式法は工程に洗浄、分水、乾燥等を含み耐酸化性の優れたものは得にくく、処理に長時間を要し生産性に劣るものであることから、乾式法が実操業に適したものであるといえる。

【0004】特開平7-278614号では、銅粉表面に脂肪酸（ステアリン酸）を添加して乾式粉砕により外観、半田付け性に優れた球状銅粉を製造する方法が開示されている。しかしながら、該公報を含めて従来の銅粉にあっては、その酸化度合いは水素還元減量等を指標として活用していたが、銅粉表面に付着もしくはコーティングしている表面処理剤等も定量してしまい、銅粉自体の酸化度合いは測定されておらず、実際の導電性フィラー等として使用する場合の酸化度合いの絶対的な指標として信頼性の低いもので、酸素濃度量の判断基準として極めて曖昧であり、外観、半田付け性による間接的な判断しか採り得ず、具体的な酸素濃度に基づく耐酸化性の優劣は望みえるものではなかった。また該公報記載の銅粉は球状を呈し、主として球状径を所定範囲内に維持するための銅粉の製造法と言うべきものである。

【0005】本発明は前記状況に鑑み、耐酸性、特に耐熱性、耐湿性に優れたフレーク銅粉であって、その表面に酸化防止剤が被覆された銅粉を乾式法により提供することを目的とする。本発明者らは、これら目的を達成すべく鋭意努力した結果、フレーク銅粉の酸素濃度自体が耐酸化性に多大な影響を及ぼし、所定量を越える酸素濃度を有する銅粉では導電性フィラー等としては不適であること、また酸化防止剤として常温において固体粉末状である有機化合物であって、その融点が所定値以下である場合、これら有機化合物がフレーク銅粉表面に均一に被覆される等の知見を得た。本発明はこれら知見に基づくものである。

【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明に係るフレーク銅粉は、酸素濃度が0.5%以下であるフレーク銅粉に、その融点が200℃以下であって常温で固体粉末状をなす有機化合物が被覆されてなるフレーク銅粉により前記課題を解決したものである。本発明フレーク銅粉において、前記固体粉末状有機化合物の被覆量は銅粉重量に対して0.01~5.0%、好ましくは0.05~3.0%とする。前記固体粉末状有機化合物はステアリン酸、ミリスチン酸、クエン酸、グルタル酸、パルミチン酸、マレイン酸から選ばれたいずれか一種又は二種以上とする。また、本発明に係るフレーク銅粉の製造方法は、アトマイズ法、電

解法、化学還元法から得られる銅粉と固体粉末状有機化合物を乾式混合粉碎し、その後一定の篩網目を有した風力分級機により粒度調整するものである。この際の乾式混合粉碎はボールミルまたは振動ミルを用いて行い、原料銅粉の粒度分布はJIS標準篩の63 μ mを全て通過するものとする。

【0007】

【発明の態様】本発明に使用される銅粉は一般的にアトマイズ法、電解法、化学還元法等の製造方法で得られる。好ましくは粒度分布が細かく、極力酸化していない銅粉で形状は球、粒、アンドライト状等特別に限定するものではない。原料粉として重要なのは酸化度合いであり、分析方法としては一例として、銅粉自体の酸化度合いは不活性ガス—インパルス加熱融解法（非分散赤外線吸収法）により再現性良く定量することが可能である。本発明使用銅粉の酸素量は0.5%以下、好ましくは0.3%以下、より好ましくは0.1%以下のものとする。なお、銅粉原料の粒度分布はJIS標準篩の63 μ m網を全て通過するものとし、好ましくはさらに45 μ m網を50%以上通過する微粒銅粉とする。

【0008】次に、上記した銅粉原料とともに使用される固体粉末状有機化合物はその融点が200℃以下、好ましくは150℃以下であり、常温において固体状のものとする。具体的な化合物としては、ステアリン酸、ミリスチン酸、クエン酸、グルタル酸、パルミチン酸、マレイン酸等がある。これら固体粉末状有機化合物は銅粉と混合する前に十分解砕されていることが好ましく、微細な程原料銅粉との馴染みがよくなる。固体粉末状有機化合物の原料銅粉に対する被覆量は0.01~5.0wt%であり、好ましくは0.05~3.0wt%である。被覆量が0.05wt%未満になると徐々に耐酸化性が低下し始めて、0.01wt%未満になるとその傾向が著しくなる。また被覆量が3.0wt%を越えると徐々に耐酸化性が低下し始めて、5.0wt%を越えるとその傾向が著しくなる。

【0009】前記の銅粉原料と固体粉末状有機化合物から得られるフレーク銅粉の製造方法につき説明すると、まず、銅粉と処理剤をボールミル等の容器に仕込む。この場合、事前に容器内にはフレーク状にするためのボールをいれておく。そして容器の蓋をして密閉状態を保ちながら該容器を所定時間横回転もしくは振動を与えてフレーク化を行う。この際に銅粉は充填されたボールに叩かれフレーク化されるとともに表面に固体粉末状有機化合物が均一に付着してコーティングされる。またフレークの際の摩擦熱が発生し、これにより200℃以下、好ましくは150℃以下の融点を有する固体粉末状有機化合物はその融点に達して表面処理を円滑に促進させる。フレーク状態は振動時間等に比例してアスペクト比が大きくなる傾向にあるが、経済的な面を考慮して適宜処理時間を調整するのが好ましい。フレーク化された銅粉はその後一定の篩網目を有した風力分級機により粒度分布を調整する。この風力分級は搬送流体中に一定目開きのスクリーンを介在させることにより、所望の粒度を有する粉末を得る方法である。このような分級機の代表的な機種として、フロースルー式ハイボルター分級機がある。フレーク化の際には容器内を真空もしくは不活性ガス等による置換で酸化がより進行しないようにすることが好ましい。

10

20

30

40

なる傾向にあるが、経済的な面を考慮して適宜処理時間を調整するのが好ましい。フレーク化された銅粉はその後一定の篩網目を有した風力分級機により粒度分布を調整する。この風力分級は搬送流体中に一定目開きのスクリーンを介在させることにより、所望の粒度を有する粉末を得る方法である。このような分級機の代表的な機種として、フロースルー式ハイボルター分級機がある。フレーク化の際には容器内を真空もしくは不活性ガス等による置換で酸化がより進行しないようにすることが好ましい。

【0010】一般に、銅粉は延伸性が極めて大きいのでボールミル等を用いて混合粉碎する場合に互いに凝集して大きなフレーク状を呈するが、本発明では予め原料銅粉の粒径を63 μ m篩下以下とし、かつ融点が200℃以下、好ましくは150℃以下の固体粉末状有機化合物を銅粉とともに混合粉碎するため、この有機化合物がボールミル内で摩擦熱により溶解して銅粉表面に吸着され、それが銅粉同士の凝集を抑制する一種の介在物のような作用をなし、フレーク銅粉の凝集粗大化を防止し、均一で微細なフレーク銅粉を得ることができる。本発明により得られたフレーク銅粉は種々の用途に用いることができ、導電性ペースト、導電性接着剤等の導電フィラーとして好適に使用できるものである。

【0011】

【実施例】表1に示す製造方法によった原料銅粉、その酸素濃度及び平均粒径を有する銅粉を用い、固体粉末状有機化合物としては同じく表1に示す種類の化合物を表1に示す量で銅粉と共に10リットルのポット容器であってその中に5.0mm ϕ （14kg）のボールを入れた容器内に、仕込み量1.5kg装入し、容器内を窒素置換しつつ5時間混合粉碎してフレーク化及び表面被覆を行った。なお、酸素量測定は不活性ガス—インパルス加熱融解法（非分散赤外線吸収法）により、平均粒径の測定はレーザー回折法によって行った。

【0012】得られたフレーク銅粉は、篩目25 μ mの風力分級機で粒度調整を行い、フレーク銅粉の酸素量を測定し、耐酸化性につき試験した。耐酸化性試験は耐熱性及び耐湿性につき行い、耐熱性はフレーク銅粉を85℃中に240時間保持した後、耐湿性は45℃、95%RH中に240時間保持した後、酸素量変化率を測定した。なお、実施例のいずれも製品回収率は97%を越えるものであった。これらの結果を表1に示す。また、実施例7で得られたフレーク銅粉を走査電子顕微鏡で倍率3000で撮影した写真を図1に示す。

【0013】

【表1】

| 実施例 No. | 原料粉の 製造方法 | 原料粉の酸 素量 (%) | 平均粒径 (μm) | 表面処 理剤 | 処理剤 量 (wt%) | フランク酸 素量 (%) | 耐酸化性 (酸素量変化率) | |
|------------|--------------|-----------------|---------------------------|-----------|----------------|-----------------|---------------|---------|
| | | | | | | | 耐熱性 (%) | 耐湿性 (%) |
| 1 | 水トマイズ | 0.0499 | 21.2 | ステアリン酸 | 0.10 | 0.1569 | 25.36 | 37.60 |
| 2 | 水トマイズ | 0.0499 | 21.2 | ステアリン酸 | 0.60 | 0.2835 | 9.74 | 14.53 |
| 3 | 水トマイズ | 0.0499 | 21.2 | ステアリン酸 | 1.0 | 0.3876 | 14.12 | 19.28 |
| 4 | 水トマイズ | 0.0499 | 21.2 | ステアリン酸 | 3.0 | 0.4672 | 18.77 | 23.46 |
| 5 | 水トマイズ | 0.1050 | 35.6 | ステアリン酸 | 0.60 | 0.3940 | 10.54 | 13.44 |
| 6 | 電解 | 0.0818 | 8.6 | ステアリン酸 | 0.10 | 0.2468 | 30.95 | 41.57 |
| 7 | 電解 | 0.0818 | 8.6 | ステアリン酸 | 0.60 | 0.3596 | 9.97 | 13.93 |
| 8 | 電解 | 0.0818 | 8.6 | ステアリン酸 | 0.60 | 0.2471 | 7.50 | 10.19 |
| 9 | 電解 | 0.0818 | 8.6 | ステアリン酸 | 1.0 | 0.4017 | 12.88 | 16.04 |
| 10 | 電解 | 0.0818 | 8.6 | ステアリン酸 | 3.0 | 0.4953 | 15.03 | 17.61 |
| 11 | 化学還元 | 0.1890 | 2.3 | ステアリン酸 | 0.6 | 0.4055 | 10.77 | 13.04 |

【0014】

【比較例】実施例 1～4 と同様の銅粉を用いて比較試験を行った。比較例 1 はフレーク化時に水 5 リットルとステアリン酸を併用して 24 時間混合粉碎し、その後脱水、乾燥を行った。この場合の製品回収率は 85% であった。比較例 2 は固体粉末状有機化合物としてのステアリン酸処理量を増やしたこと以外は実施例 1 と同様に処理し *

* た。比較例 3 は常温で液状であるオレイン酸を使用したこと以外は実施例 2 と同様に処理した。比較例 4 は融点が 288℃ であるステアリン酸ナトリウムを使用したこと以外は実施例 2 と同様に処理した。これらの結果を表 2 に示す。

【0015】

【表 2】

| 比較例 No. | 原料粉の 製造方法 | 原料粉の酸 素量 (%) | 平均粒径 (μm) | 表面処 理剤 | 処理剤 量 (wt%) | フランク酸 素量 (%) | 耐酸化性 (酸素量変化率) | |
|------------|--------------|-----------------|---------------------------|-----------|----------------|-------------------|---------------|---------|
| | | | | | | | 耐熱性 (%) | 耐湿性 (%) |
| 1 | 水トマイズ | 0.0499 | 21.2 | ステアリン酸 | 0.10 | 0.8560 | 56.88 | 74.49 |
| 2 | 水トマイズ | 0.0499 | 21.2 | ステアリン酸 | 6.0 | 0.6784 | 60.62 | 101.32 |
| 3 | 水トマイズ | 0.0499 | 21.2 | オレイン酸 | 0.60 | フレーク化不可 (ダング状に凝集) | | |
| 4 | 水トマイズ | 0.0499 | 21.2 | ステアリン酸 Na | 0.60 | 0.2914 | 153.46 | 195.77 |

【0016】上記本発明実施例及び比較例から、フレーク銅粉の酸素量が 0.5% 以下であれば耐酸化性に優れたものが得られることがわかる。また有機化合物は固体粉末状でなければフレーク化できないこと、この固体粉末状有機化合物量が 5.0wt% 以下、さらには 3.0wt% 以下になると耐酸化性が劣るようになり、同様に固体粉末状有機化合物の融点が 200℃ を越える化合物を用いると耐熱性が劣るようになることが分かる。

【0017】

【発明の効果】以上のような本発明によれば、湿式法に

よらずに乾式法でフレーク銅粉を得ることができ、生産性が向上し、歩留まりも大きく向上する。従って電子部品実装技術において導電性ペースト等の導電性フィラー等として銀あるいは銀-パラジウム等に代えて用いることができ極めて安価、均一でしかも耐酸化性に優れたフレーク銅粉が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明実施例 7 で得られたフレーク銅粉を 3000 倍で示した走査電子顕微鏡写真である。

【図1】

図面代用写真

